

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-123369

(43)公開日 平成9年(1997)5月13日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/34			B 3 2 B 27/34	
B 2 9 C 55/12		7639-4F	B 2 9 C 55/12	
B 3 2 B 27/28			B 3 2 B 27/28	
C 0 8 F 283/00	MQW		C 0 8 F 283/00	MQW
C 0 8 G 69/02	NRB		C 0 8 G 69/02	NRB

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-285345	(71)出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22)出願日	平成7年(1995)11月1日	(72)発明者	久世 勝朗 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東洋紡績株式会社犬山工場内
		(72)発明者	森重 地加男 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72)発明者	桑原 満 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 植木 久一 最終頁に続く

(54)【発明の名称】接着性の改善されたポリアミド系樹脂フィルム

(57)【要約】

【課題】ポリアミド系積層フィルムを製造する際に、ポリアミド系樹脂を主成分とする基材フィルムの少なくとも片面に積層される特にシーラント層との間で優れた接着性を示し、湿潤時においても又高温热水処理条件下においても高い層間接着性を維持し得る様な、接着性の改善されたポリアミド系樹脂フィルムを提供すること。

【解決手段】ポリアミド系樹脂を主成分とする基層フィルムの少なくとも片面に、ポリウレタンとアクリル系ポリマーからなるグラフト共重合体を主成分とする接着改性層を形成し、シーラント材等との接着性を高める。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド系樹脂を主成分とする基層フィルムの少なくとも片面に、ポリウレタンとアクリル系ポリマーからなるグラフト共重合体を主成分とする接着性改善層が設けられていることを特徴とする接着性の改善されたポリアミド系樹脂フィルム。

【請求項2】 未延伸もしくは一軸延伸された基層フィルムの少なくとも片面に、ポリウレタンとアクリル系ポリマーからなるグラフト共重合体を主成分とする塗膜を形成した後一軸延伸または二軸延伸し、熱固定を行なったものである請求項1に記載のポリアミド系樹脂フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着性の改善されたポリアミド系樹脂フィルムに関し、特に、その片面もしくは両面にドライラミネート法や押出ラミネート法などによって積層されるシーラント材との接着性に優れたポリアミド系樹脂フィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】二軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムは、韌性、耐ピンホール性、耐屈曲性および耐熱性等に優れているため、包装用途を始めとして様々な用途に広く活用されている。その中で例えば包装用途に適用する際には、通常、二軸延伸されたポリアミド系樹脂フィルムの表面に接着剤層を形成し、その上にドライラミネート法または押出ラミネート法によってシーラント層を積層したポリアミド系積層フィルムとして実用化が多い。そしてこの積層フィルムに、必要に応じて印刷を施してから袋状に成形し、内部に被包装物、たとえば味噌や醤油などの調味料、スープやレトルト食品などの水分含有食品あるいは薬品などを充填した後、開口部をヒートシールすることによって密封し、一般消費者に提供される。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記の様なポリアミド系積層フィルムを包装用途に適用する場合、該積層フィルムを構成する積層間に水分が侵入すると、層間の接着力が著しく低下し包装袋として実用化したときに破損の原因となる。こうした問題は、ポリアミド系積層フィルムを用いたレトルト食品袋を沸水処理あるいはレトルト処理したときに顕著に現われてくる。

【0004】本発明はこうした問題点に着目してなされたものであって、その目的は、上記の様なポリアミド系積層フィルムを製造する際に、ポリアミド系樹脂を主成分とする基材フィルムの少なくとも片面に積層される特にシーラント層との間で優れた接着性を示し、温潤時においても又高温热水処理条件下においても高い層間接着性を維持し得る様な、接着性の改善されたポリアミド系樹脂フィルムを提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成することができた本発明に係る接着性の改善されたポリアミド系樹脂フィルムとは、ポリアミド系樹脂を主成分とする基層フィルムの少なくとも片面に、ポリウレタンとアクリル系ポリマーからなるグラフト共重合体を主成分とする接着性改善層が設けられたものであるところに特徴を有している。

【0006】接着性の改善された該ポリアミド系樹脂フィルムの好ましい実施態様としては、未延伸もしくは一軸延伸された基層フィルムの少なくとも片面に、ポリウレタンとアクリル系ポリマーからなるグラフト共重合体を主成分とする塗膜を形成した後一軸延伸または二軸延伸し、熱固定を行なったものを挙げることができ、このものは、フィルム自体としての物性およびシーラント層との接着性において一段と優れた性能を発揮する。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るポリアミド系樹脂フィルムを構成する基層フィルムおよび接着性改善層の構成を主体にして説明を進める。尚、前記あるいは後記説明において「グラフト共重合体」とは、幹ポリマー主鎖に、該主鎖とは異なる重合体からなる枝ポリマーが結合した共重合体を言い、また「アクリル系モノマー」とは、アクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体を言い、「アクリル系ポリマー」とは、少なくともアクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体をモノマー成分として含む単独もしくは共重合体を言う。更に、これらの重合体を製造する際に用いられる「水系溶媒」とは、主として水からなり、必要に応じて親水性の有機溶媒を含む溶媒を意味する。

【0008】まず基層フィルムを構成するポリアミド系樹脂は、ポリアミドを主たる構成成分とするものであり、ポリアミドとしては、例えば3員環以上のラクタム類の重締合によって得られるポリアミド、 $\omega$ -アミノ酸の重締合によって得られるポリアミド、二塩基酸とジアミンとの重締合によって得られるポリアミドなどが挙げられる。ここで用いられる3員環以上のラクタム類の具体例としては、 $\epsilon$ -カプロラクタム、エナントラクタム、カブリルラクタム、ラウリルラクタムなど； $\omega$ -アミノ酸の具体例としては、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸など；二塩基酸の具体例としては、アジピン酸、グルタル酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカソニオン酸、ドデカジオン酸、ヘキサデカジオン酸、エイコサンジオン酸、エイコサジエンジオン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、キシリレンジカルボン酸など；ジアミン類の具体例としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジ

アミン、ペントメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、2, 2, 4 (または2, 4, 4) -トリメチルヘキサメチレンジアミン、シクロヘキサンジアミン、ビス- (4, 4' -アミノシクロヘキシル) メタン、メタキシリレンジアミンなど; が挙げられる。

【0009】またこれらを重縮合して得られる重合体またはそれらの共重合体としては、ナイロン6、ナイロン7、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6, 6、ナイロン6, 9、ナイロン6, 11、ナイロン6, 12、ナイロン6T、ナイロン6I、ナイロンMXD6、ナイロン6/6, 6、ナイロン6/12、ナイロン6/6T、ナイロン6/6I、ナイロン6/MXD6などが例示される。

【0010】基層フィルムは上記ポリアミド系樹脂を主成分とするもので、その目的・性能を損なわない限り、公知の添加剤、たとえば酸化防止剤、耐候性改善剤、ゲル化防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、顔料、帯電防止剤、界面活性剤などを含むものであっても勿論構わない。

【0011】該ポリアミド系樹脂を主成分とする基層フィルムは、例えばTダイ法やインフレーション法など、公知の方法によってフィルム状に成形することができる。このフィルムは、単層構造であってもよく、あるいは共押出法等によって多層構造としたものであっても構わない。

【0012】次に、上記基層フィルムに対する接着性改質層の主成分として用いられるグラフト共重合体は、ポリウレタンとアクリル系ポリマーのいずれかを主鎖成分とし他方を枝成分とする共重合体であり、該グラフト共重合体における幹ポリマーと枝ポリマーとの好ましい割合は、重量比で5:95~95:5、より好ましくは80:20~20:80である。

【0013】幹ポリマーの好ましい分子量は、幹ポリマーがポリウレタンである場合、5, 000~20万、より好ましくは5, 000~50, 000の範囲、幹ポリマーがアクリル系ポリマーである場合、5, 000~20万、より好ましくは5, 000~10万の範囲であり、一方枝ポリマーの好ましい分子量は、枝ポリマーがポリウレタンである場合、500~5万、より好ましくは5000~3万である。枝ポリマーがアクリル系ポリマーである場合、500~50, 000、より好ましくは4, 000~50, 000の範囲である。幹ポリマーおよび枝ポリマーの分子量が上記の好適範囲を外れるものでは、グラフト共重合体を含む接着改質層の効果が発揮されにくくなる傾向が生じてくる。

【0014】本発明では、この様なグラフト共重合体を含有する接着性改質層を、ポリアミド系樹脂を主成分とする基層フィルムの少なくとも片面に形成することにより、該基層フィルムとシーラント層との接着性が著しく向上し、得られる積層体は常温の湿潤条件下はもとよ

り高温の熱水条件下においても卓越した層間接着性を示し、レトルト処理や沸水処理における耐久性が著しく改善されたものとなる。

【0015】上記グラフト共重合体の調製方法としては、以下に挙げる方法が例示されるが、本発明はもとよりそれらの製法に制限される訳ではない。

(1) ポリウレタン分子上に、ラジカル重合、カチオン重合あるいはアニオン重合の反応開始点を発生させ、これに、アクリル系モノマーを含むモノマーをグラフト重合させる方法: グラフト共重合は、

①光、熱あるいは放射線によってポリウレタン分子上にラジカルを発生させ、次いで少なくともアクリル系モノマーを含むモノマーをグラフト重合させるラジカル重合法:

②A1C13、TiC14などの触媒を用いてポリウレタン分子上にカチオンを発生させ、次いでアクリル系モノマーを含むモノマーをグラフト重合させるカチオン重合法: あるいは

③金属ナトリウムや金属リチウム等を用いてポリウレタン分子上にアニオンを発生させ、次いで少なくともアクリル系モノマーを含むモノマーをグラフト共重合させるアニオン重合法: などが採用される。この方法によれば、ポリウレタンが幹ポリマー、アクリル系ポリマーが枝ポリマーからなるグラフト共重合体が得られる。

【0016】(2) 主鎖内、主鎖末端あるいは側鎖に重合性の不飽和結合を有するポリウレタンを調製しておき、これに少なくともアクリル系モノマーを含むモノマーをグラフト重合させる方法: この方法を採用すると、ポリウレタンが幹ポリマーとしてアクリル系ポリマーが枝ポリマーであるグラフト共重合体が得られる。主鎖にラジカル重合性の不飽和結合を有するポリウレタンを調製する方法としては、重合性不飽和結合を有するジカルボン酸あるいはアリルエーテル基含有グリコールをポリエステルポリオールの製造時に共重合し、該重合性不飽和結合を有するポリエステルポリオールをジイソシアネートを用いてポリウレタン化する方法等を採用できる。

【0017】主鎖末端に重合性の不飽和結合を有するポリウレタンを調製する方法としては、ポリウレタンのヒドロキシ末端に、ヒドロキシル基と反応し得る基(たとえばカルボキシル基、酸無水物基、酸クロリド、エポキシ基、イソシアネート基など)と共に重合性不飽和結合を有する重合性モノマーを反応させる方法、あるいは、ポリウレタンのイソシアネート末端に、イソシアネート基と反応し得る官能基(たとえばヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基など)と共に重合性不飽和結合を有する重合性モノマーを反応させる方法等を採用できる。

【0018】側鎖に重合性の不飽和結合を有するポリウレタンを調製する方法としては、ポリウレタン側鎖部分に存在するカルボキシル基またはヒドロキシル基に、こ

これらの基と反応性を有する官能基と重合性不飽和結合とを有する重合性モノマーを反応させる方法を採用すればよい。

【0019】(3) 側鎖に官能基を有するポリウレタンと、該官能基と反応する基をポリマー鎖末端に有するアクリル系ポリマーとを反応させる方法、あるいは側鎖に官能基を有するアクリル系ポリマーと、該官能基と反応する基をポリマー鎖末端に有するポリウレタンとを直接反応させる方法：前者の方法を採用すると、ポリウレタンを幹ポリマー、アクリル系ポリマーを枝ポリマーとするグラフト共重合体が得られ、後者の方法を採用すると、アクリル系ポリマーを幹ポリマー、ポリウレタンを枝ポリマーとするグラフト共重合体が得られる。

【0020】上記におけるポリウレタン側鎖の官能基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基などが、またアクリル系ポリマーの鎖末端に存在するポリウレタン側鎖の官能基と反応し得る基としては、ヒドロキシル基と反応し得る基として、例えばカルボキシル基、酸無水物基、酸クロリド基、エポキシ基、イソシアネート基など；またカルボキシル基と反応し得る基として、例えばアミノ基、イソシアネート基など、が挙げられる。ポリマー鎖末端にこれらの官能基を有するアクリル系ポリマーは、当業分野で「マクロマー」として知られており、公知の方法により製造することができる。

【0021】またアクリル系ポリマー側鎖の官能基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、酸クロリド基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基などが挙げられ、これらアクリル系ポリマー側鎖の官能基と反応し得るポリウレタン鎖末端基としては、ヒドロキシル基やカルボキシル基が挙げられる。

【0022】(4) 側鎖に官能基を有するポリウレタンと末端に官能基を有するアクリル系ポリマー、あるいは側鎖に官能基を有するアクリル系ポリマーと末端に官能基を有するポリウレタンとを、これらの官能基と反応性を有する2官能性のカップリング剤で結合させる方法：前者の方法を採用すると、ポリウレタンが幹ポリマー、アクリル系ポリマーが枝ポリマーであるグラフト共重合体が得られ、一方後者の方法を採用すると、アクリル系ポリマーが幹ポリマーとしてポリウレタンが枝ポリマーであるグラフト共重合体が得られる。ここで用いられるポリウレタンおよびアクリル系ポリマー等の好ましい官能基としては、それぞれ上記(3)で記載した官能基が再び例示される。

【0023】以上、種々のグラフト共重合体を構成するポリウレタンおよびアクリル系ポリマーの種類およびそれからなるグラフト共重合法について説明したが、中でも特に好ましいのは、重合性不飽和結合を有するジカルボン酸をポリエステルポリオールの製造時に共重合せしめ、該重合性不飽和結合の導入されたポリエステルポリオールをジイソシアネートと反応させてポリウレタンを

製造し、次いで親水基含有ラジカル重合性单量体を含むアクリル系モノマーをグラフト重合する方法であり、この方法によって得られるグラフト共重合体は自己乳化性を有しているので、乳化剤を使用することなく水系媒体中に高濃度で微細且つ安定に分散し得るものとなる。従って、この様な自己乳化性を備えたグラフト共重合体は、接着性改善層の構成成分として一段と優れた性能を発揮する。そこで、自己乳化性を有する該グラフト共重合体の製法について以下に詳述する。

【0024】(共重合ポリエステルポリオール) 共重合ポリエステルポリオールは、本来それ自身で水に分散または溶解しないもので、両末端に水酸基を有しており、その好ましい分子量は500～10,000の範囲である。その好ましい共重合組成は、ジカルボン酸成分が芳香族ジカルボン酸：60～79.5モル%、脂肪族および／または脂環族ジカルボン酸：0～40モル%、重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸：0.5～10モル%である。

【0025】芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸等を挙げることができ、必要によっては5-ナトリウムスルホイソフタル酸等も用いることができる。脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等が例示され、また脂環族ジカルボン酸としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸あるいはそれらの酸無水物等が例示される。更に、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、ヒドロキシビパリン酸、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等のヒドロキシカルボン酸類も使用可能である。

【0026】重合性不飽和二重結合を有するジカルボン酸としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸類（スマール酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸など）、不飽和二重結合を含有する脂環族ジカルボン酸類（2,5-ノルボルネンジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸など）等を挙げができる。これらの中でも特に好ましいものは、スマール酸、マレイン酸、2,5-ノルボルネンジカルボン酸〔エンド-ビシクロ-(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸〕である。

【0027】重合性不飽和二重結合を有するジカルボン酸の好ましい使用比率は、全酸成分中に占める比率で0.5～10モル%、より望ましくは2～7モル%、更に望ましくは3～6モル%の範囲である。重合性不飽和二重結合を有するジカルボン酸が0.5モル%未満では、ポリエステルポリオールを含むポリウレタンに対してラジカル重合成单量体の効率的なグラフト化が行なわれにくく、しかも、水系媒体中でグラフト共重合反応を

行なったときに生成するグラフト共重合体の分散粒子径が大きくなつて分散安定性が悪くなる傾向が見られる。即ち0.5モル%未満の場合は、ポリエステルポリオールを含むポリウレタンに対してアクリル系モノマーの有効なグラフト化が進まず、アクリル系ポリマーとポリウレタンとの単なる混合物となり、接着性改善層構成材としての目的に沿つた特性の変性樹脂が得られにくくなる。

【0028】一方、ポリエステルポリオールを構成する好ましいグリコール成分は、炭素数2～10の脂肪族グリコール、炭素数6～12の脂環族グリコールあるいはエーテル結合含有グリコールの1種もしくは2種以上を用いることができ、炭素数2～10の脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、ジメチロールヘプタン等；炭素数6～12の脂環族グリコールとしては、1,4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール等がそれぞれ具体例として挙げられる。

【0029】エーテル結合含有グリコールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジブロピレングリコール等、更にはビスフェノール類の2つのフェノール性水酸基にエチレンオキサイドやプロピレノキサイドを1～数モル付加して得られるグリコール類、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。また、ポリエチレングリコールやポリブロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなども使用可能である。更に、アリルエーテル基含有グリコール類を使用すると、ポリエステルポリオール中に重合性不飽和基を導入することができる。

【0030】尚このポリエステルポリオール中には、5モル%程度以下の量で3官能以上のポリカルボン酸やポリオールを共重合させることも可能であり、使用可能な3官能以上のポリカルボン酸としては、(無水)トリメリット酸、(無水)ビロメリット酸、(無水)ベンゾフエノンテトラカルボン酸、トリメシン酸、エチレングルコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)等が使用される。また3官能以上のポリオールとしては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール等が使用される。3官能以上のポリカルボン酸やポリオールは、全酸成分あるいは全グリコール成分に対し5モル%以下、望ましくは3モル%以下に抑えるのがよく、5モル%を越えると充分な加工性

が得られにくくなる。

【0031】上記ポリエステルポリオールの好ましい分子量は、重量平均分子量で500～10,000、より好ましくは700～7,000、更に好ましくは1,000～5,000の範囲であり、重量平均分子量が500未満のものでは、それを原料として得られるポリウレタンの各種物性が低下し、ひいてはアクリル系ポリマーとのグラフト共重合体の接着性改善効果が不十分となり、また重量平均分子量が10,000を超える高分子量物になると、該ポリエステルポリオールを原料として得られるポリウレタンを用いたグラフト共重合反応の際に反応液が高粘度化し、反応の均一な進行が妨げられる。

【0032】(ポリウレタン) 本発明で使用する好ましいポリウレタンは、前述のポリエステルポリオール(a)と有機ジイソシアネート化合物(b)及び必要に応じて活性水素基を有する鎖延長剤(c)とから製造することができ、その好ましい分子量は5,000～100,000、好ましいウレタン結合含有量は500～4,000当量/10<sup>6</sup>g、重合性二重結合の好ましい含有量は、鎖一本当たり平均1.5～30個である。

【0033】ポリエステルポリオール(a)は、前述の如くジカルボン酸成分及びグリコール成分を用いて製造することができ、両末端が水酸基で分子量が500～10,000の範囲のものが好ましい。このポリエステルポリオールは、その中のジカルボン酸成分のうち、少なくとも60モル%以上、望ましくは70モル%以上が芳香族ジカルボン酸であるものが好ましい。しかして、一般のポリウレタン樹脂に広く用いられる脂肪族ポリエステルポリオール、例えばエチレングリコールやネオペンチルグリコールのアジペートを用いたポリウレタンは耐水性能が悪く、ひいては接着性改善層を構成するグラフト共重合体の耐水性が乏しくなるからである。

【0034】一例を示すと、エチレングリコールやネオペンチルグリコールのアジペートを用いたポリウレタンの、70℃の温水浸漬20日経過後の還元粘度保持率は20～30%と低いのに対し、同じグリコールのテレフタレートやイソフタレートを用いたポリウレタンは、同一条件の還元粘度保持率が80～90%と高い。従つて、接着性改善層に高い耐水性能を与えるには、芳香族ジカルボン酸を主体とするポリエステルポリオールの使用が有効となる。

【0035】また必要によっては上記ポリエステルポリオール(a)と共に、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオールなどを適量併用することができる。

【0036】有機ジイソシアネート化合物(b)としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソ

シアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1, 3-ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、4, 4'-ジイソシアネートジシクロヘキサン、4, 4'-ジイソシアネートシクロヘキシルメタン、イソホロンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、2, 4-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル、1, 5-ナフタレンジイソシアネート等が例示される。

【0037】必要に応じて使用する活性水素基を有する鎖延長剤(c)としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、スピログリコール、ポリエチレングリコールなどのグリコール類；ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアミン類などが挙げられる。

【0038】ポリウレタンは、前記ポリエステルポリオール(a)、有機ジイソシアネート(b)及び、必要に応じて活性水素基を有する鎖延長剤(c)とを、(a)+(c)の活性水素基/(b)のイソシアネート基の比で、0.8~1.3(当量比)の配合比で反応させたものが好ましく、該好適配合比率の範囲を外れものではポリウレタンの分子量が十分に上がらず、満足のいく塗膜特性が得られ難くなる。

【0039】ポリウレタンの製造は、上記原料成分を用いて公知の方法、たとえば溶剤中20~150°Cの反応温度で触媒の存在下あるいは無触媒で反応させる方法を採用すればよい。このときに使用される溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類等が使用できる。反応を促進するための触媒としては、アミン類、有機錫化合物等が使用される。

【0040】このポリウレタンは、グラフト反応の効率を高めるため、ラジカル重合性单量体を用いて分子中に重合性二重結合を導入することが必要であり、その導入量はポリウレタン鎖一本当たり平均1.5~30個、望ましくは2~20個、更に望ましくは3~10個の範囲に調整するのがよい。

【0041】この重合性二重結合の導入には、たとえば下記の様な方法を、単独で若しくは組み合わせて実施すればよい。

①ポリエステルポリオール中にフマル酸、イタコン酸、ノルボルネンジカルボン酸などの不飽和ジカルボン酸を含有せしめる。

②ポリエステルポリオール中に、アリルエーテル基含有

グリコールを含有せしめる。

③鎖延長剤として、アリルエーテル基含有グリコールを用いる。

④ポリウレタンの有するヒドロキシル基やイソシアネート基と反応する官能基を有するモノマーを反応させる。

【0042】次に、上記ポリウレタンにグラフト重合せしめられるアクリル系ポリマーの製造に用いられるモノマーとしては、アクリル酸およびメタクリル酸のエステル類、具体的には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシルプロピルなどが例示される。

【0043】前記ポリウレタンとのグラフト共重合によって水系媒体に易分散性のものを得ようとするときは、上記のアクリル系モノマーと共に、親水性基を有するか或は後で親水性基に変化させることができる基を有するラジカル重合性モノマーを併用することが望ましい。ここで親水性基としては、カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、アミド基、第4級アンモニウム塩等を挙げることができ、親水性基に変化させることのできる基としては、酸無水物基、グリシル基、クロル基などを挙げることができる。これらの親水性基の中でも、酸価を変化させて水分散性のコントロールを容易にするうえで特に好ましいのは、カルボキシル基あるいはカルボキシル基に変えることのできる基を有するラジカル重合性モノマーである。

【0044】ポリウレタンとグラフト重合し、酸価を変化させることができるカルボキシル基含有ラジカル重合性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の他、水やアミンに接して容易にカルボン酸を発生するマレイン酸無水物、イタコン酸無水物などを挙げることができ、これらは単独で用いてもよくあるいは2種以上を併用することも可能である。これらの中でも最も好ましいカルボキシル基含有ラジカル重合性モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸およびマレイン酸無水物である。

【0045】少量であれば更に他の共重合モノマーを併用してもよく、かかる共重合性モノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、酢酸ビニル、ビニルエーテル類、N-ビニルピロリドン、スチレン、α-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、ビニルトルエンなどを例示することができ、これらの中から一種または複数種を選んで用いることができる。

【0046】尚アクリル系ポリマーの合成に当たっては、2種以上のモノマーを併用することが望ましく、例えば、カルボキシル基含有モノマーのみのホモポリマーでは、ポリウレタンとのグラフト共重合が円滑に進みにくく、良好な分散体に導くことが難しい。アクリル酸やメタクリル酸のエステル類などとの併用によって、ポリウレタンとのグラフト共重合反応が効率よく進行し、塗膜性能や接着性改善層として優れた特性のグラフト共重合体が得られ易い。

【0047】このとき、カルボキシル基含有モノマーとカルボキシル基を含有しないモノマーの好ましい使用比率は、重量比で95/5～5/95、より好ましくは90/10～10/90であるが、その使用比率は、グラフト共重合体に付与すべき好まし酸価を考慮して適宜選定することが望ましい。

【0048】本発明で接着性改善層構成成分として用いるグラフト共重合体は、前記ポリウレタンと上記アクリル系ポリマーからなるもので、該グラフト共重合体の中和前の総酸価は600～4000ep/10<sup>6</sup>gであることが望ましい。

【0049】グラフト共重合は、前記ポリウレタン中の重合性不飽和二重結合に、上記アクリル系モノマーをラジカル重合開始剤の存在下でグラフト重合させる方法が最も効率的に進行するので好ましく、通常は、ポリウレタンを有機溶剤中に溶解させておき、これにラジカル開始剤とアクリル系モノマー（好ましくは2種以上の混合物）を添加して反応させればよい。

【0050】ポリウレタンに対しアクリル系モノマーをグラフト共重合反応させるに当たっては、溶媒に加温下で溶解したポリウレタンにアクリル系モノマーとラジカル開始剤を一時に添加して行なってもよいし、あるいは一定時間をかけて別々に滴下した後、更に一定時間攪拌下に加温を継続して反応を進行させてもよい。また、モノマーの一部を先に一時に添加し、残りのモノマーと開始剤を別々に一定時間をかけて滴下した後、更に一定時間攪拌下に加温を継続して反応を進行させる方法を採用することも可能である。反応に先立ってポリウレタンは溶媒に十分溶解させておくのが良く、この場合のポリウレタンと溶媒の好ましい重量比率は70/30～30/70の範囲であるが、後述するポリウレタンとアクリル系モノマーとの反応性や溶剤溶解性も考慮し、ラジカル共重合反応が円滑且つ均一に進行する様に適宜調整することが望ましい。グラフト反応の好ましい温度条件は50～120℃の範囲である。

【0051】このとき用いられるラジカル重合開始剤としては、公知の有機過酸化物類や有機アゾ化合物類を使用することができ、たとえば有機過酸化物としてベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシピバレートなど；有機アゾ化合物として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル

バレオニトリル)などが例示される。ラジカル開始剤の選定に当たっては、該開始剤の反応実施温度におけるラジカル生成速度、即ち半減期(Half-life)を考慮し、通常は、その反応温度における半減期の値が1分～2時間の範囲内であるラジカル開始剤を選定することが望ましい。ラジカル開始剤の好ましい使用量は、アクリル系モノマーに対して少なくとも0.2重量%以上、望ましくは0.5重量%以上である。

【0052】このとき、例えばオクチルメルカプタン、メルカブトエタノール等の連鎖移動剤を単量体に対して0～5重量%程度添加し、グラフト鎖長の調節を行なうことも有効である。

【0053】グラフト共重合反応は、沸点50～250℃の水性有機溶媒中で行なうことが望ましい。ここで水性有機溶媒とは、20℃における水に対する溶解性が少なくとも10g/リットル以上、望ましくは20g/リットル以上であるものをいう。沸点が250℃を超える高沸点溶剤では蒸発速度が余りに遅く、塗膜形成時に高温焼付を採用しても溶剤の除去が不十分になる嫌いがあり、一方沸点が50℃未満の低沸点溶剤を使用ときには、50℃未満の低温でラジカルに開裂する開始剤を用いねばならず、取扱上の危険が生じてくる。

【0054】好ましい溶剤としては、以下のものが挙げられる。即ち、共重合ポリエステルポリオールを含むウレタンをよく溶解し、且つカルボキシル基含有重合性単量体を含む重合性単量体混合物およびその重合体を比較的よく溶解する第一群の水性有機溶媒として、ケトン類、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサンなど；環状エーテル類、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 3-ジオキソランなど；グリコールエーテル類、例えばエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテルなど；カルビトール類、例えばメチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトールなど；グリコール類若しくはグリコールエーテルの低級エステル類、例えばエチレングリコールジアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテートなど；ケトンアルコール類、例えばジアセトンアルコールなど；更にはN-置換アミド類、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどを例示することができる。

【0055】これに対し、ポリウレタンは殆ど溶解しないが、アクリル系モノマー（中でも特に好ましいカルボキシル基含有モノマー）やそのポリマーを比較的よく溶解する第二群の水性有機溶媒として、水、低級アルコール類、低級カルボン酸類、低級アミン類などを挙げることができ、これらの中でも特に好ましいのは炭素数1～4のアルコール類およびグリコール類である。

【0056】グラフト共重合反応を单一溶媒で行なう場

合、前記第一群の水性有機溶媒から唯一種を選択して使用することが可能であり、一方混合溶媒で行なう場合は、前記第一群の水性有機溶媒の中から複数種を選ぶ場合と、第一群の水性有機溶媒の内1種以上と前記第二群の水性有機溶媒から1種以上を選んで併用する場合があり、いずれの場合もグラフト重合反応は進行するが、グラフト共重合反応の進行挙動やグラフト化反応生成物およびそれから導かれる水分散体の外観、性状などには差異がみられるので、好ましくは第一群および第二群の水性有機溶媒の中から夫々1種以上を選択した混合溶媒を使用する方が好ましい。

【0057】得られるグラフト共重合体は、そのままでも使用することが可能であるが、取扱いの便宜を考えると、共重合反応の後に塩基性化合物で中和することが好ましく、中和することによって容易に平均粒子径500 nm以下の微粒子からなる均一な水分散体とすることができる。塩基性化合物としては、塗膜形成時あるいは硬化剤配合による焼付硬化時に揮散する化合物が望ましく、アンモニア、有機アミン類などが好適であり、好ましい具体例としては、トリエチルアミン、N、N-ジエチルエタノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、アミノエタノールアミン、N-メチル-N、N-ジエタノールアミン、イソプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。塩基性化合物は、グラフト共重合反応生成物中に含まれるカルボキシル基の含有量に応じて、少なくとも部分中和もしくは完全中和によって水分散体のpH値が5.0~9.0の範囲となる様にその量を決定することが望ましい。

【0058】水分散体とするには、グラフト共重合反応生成物中に含有される溶媒を予め減圧下のエクストルーダーなどによって除去し、メルト状もしくは固体状(ペレットや粉末など)とした後、塩基性化合物を含有する水中へ投じて加熱・攪拌する方法を採用することもできるが、最も好ましいのは、グラフト共重合反応を終了した時点で直ちに塩基性化合物含有水を投入し、引き続いて加熱攪拌を継続し水分散体を得る方法(ワン・ポット法)である。使用する溶媒の沸点が100°C以下である場合は、グラフト共重合反応に用いた溶媒の一部もしくは全部を留去することも可能である。

【0059】本発明のポリアミド系樹脂フィルムは、ポリアミド系樹脂を主成分とする基層フィルムの少なくとも片面に、前述のグラフト共重合体を主成分とする接着性改善層を形成してなるものであり、具体的には、前記基層フィルムの少なくとも片面に、前記グラフト共重合

体を含む塗布液を塗布して乾燥し、必要により加熱焼付け処理することによって得られる。

【0060】塗布液としては、接着性改善層を構成する前記グラフト共重合体の有機溶媒溶液または分散液、あるいは水系溶媒溶液または水系溶媒分散液を用いることができる。中でも水溶液または分散液としての使用形態は、霧囲気汚染や火災等の問題となる有機溶媒を用いない点で好ましい。有機溶媒または水系溶媒に分散した場合のグラフト共重合体粒子の好ましい平均粒子径は、

10 レーザー光散乱法により測定される平均粒子径で500 nm以下、好ましくは10 nm~500 nm、更に好ましくは10 nm~300 nmの範囲である。

【0061】有機溶媒あるいは水系溶媒中のグラフト共重合体の固形分含有量は、通常、1重量%~50重量%、好ましくは3重量%~30重量%である。上記グラフト共重合体は、そのままで前記の接着改質層を形成し得るが、更に架橋剤(硬化用樹脂)を配合して硬化特性を与えることにより、接着改質層に高度の耐水性を付与することも有効である。

20 【0062】必要により用いられる架橋剤としては、アルキル化フェノール類やクレゾール類などとホルムアルデヒドとの縮合物からなるフェノールホルムアルデヒド樹脂；尿素、メラミン、ベンゾグアナミンなどとホルムアルデヒドとの付加縮合物、これらの付加物と炭素原子数が1~6のアルコールからなるアルキルエーテル化物などのアミノ樹脂；多官能性エポキシ化合物；多官能性イソシアネート化合物；ブロックイソシアネート化合物；多官能性アジリジン化合物；オキサゾリン化合物などが例示される。

30 【0063】フェノールホルムアルデヒド樹脂としては、例えば、アルキル化(メチル、エチル、プロピル、イソプロピルまたはブチル)フェノール、p-tert-アミルフェノール、4,4'-sec-ブチリデンフェノール、p-tert-ブチルフェノール、o-、m-、p-クレゾール、p-シクロヘキシルフェノール、4,4'-イソプロピリデンフェノール、p-ノニルフェノール、p-オクチルフェノール、3-ペニタデシルフェノール、フェノール、フェニル-0-クレゾール、p-フェニルフェノール、キシレノールなどのフェノール類とホルムアルデヒドとの縮合物など；アミノ樹脂としては、例えば、メトキシ化メチロール尿素、メトキシ化メチロール-N、N-エチレン尿素、メトキシ化メチロールジシアジアミド、メトキシ化メチロールメラミン、メトキシ化メチロールベンゾグアナミン、ブトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールベンゾグアナミンなど、中でも特に好ましいのはメトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールメラミン、およびメチロール化ベンゾグアナミンなど；多官能性エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素化ビスフェ

40 ノル

50

ノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、p-オキシ安息香酸ジグリシジルエステル、テトラハイドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサハイドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルおよびポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル類、トリメリット酸トリグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアネート、1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、ジグリシジルプロピレン尿素、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、グリセロールアルキレンオキサイド付加物のトリグリシジルエーテルなど；多官能性イソシアネート化合物としては、低分子または高分子の芳香族、脂防族のジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネートが挙げられ、ポリイソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、およびこれらのイソシアネート化合物の3量体、更には、これらイソシアネート化合物の過剰量と、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの低分子活性水素化合物、またはポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類などの高分子活性水素化合物とを反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物など；が例示される。

【0064】またブロック化イソシアネートは、上記イソシアネート化合物とブロック化剤とを公知の方法で付加反応させることによって得ることができる。イソシアネートブロック化剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノールなどのフェノール類；チオフェノール、メチルチオフェノールなどのチオフェノール類；アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサンオキシムなどのオキシム類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類；エチレンクロロヒドリン、1, 3-ジクロロ-2-プロパノールなどのハロゲン置換アルコール類；t-ブタノール、t-ペントノールなどの第3級アルコール

類；ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタム、β-プロピルラクタムなどのラクタム類；芳香族アミン類；イミド類；アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステルなどの活性メチレン化合物；メルカブタン類；イミン類；尿素類；ジアリール化合物類；重亜硫酸ソーダなどが挙げられる。

【0065】これらの架橋剤は、それぞれ単独または2種以上混合して使用することができる。該架橋剤の好ましい配合量は、グラフト共重合体100重量部に対し5~40重量部の範囲である。

【0066】架橋剤の配合方法としては、(1)架橋剤が水溶性である場合は、直接グラフト共重合体の水系溶媒溶液または分散液中に溶解または分散させる方法、

(2)架橋剤が油溶性である場合は、グラフト共重合反応の終了後、反応液に添加する方法がある。これらの方は、架橋剤の種類や性状に応じて適宜最適の方法を選択すればよい。該架橋剤の配合に当たっては、更に硬化剤や硬化促進剤を併用することも有効である。

【0067】接着性改善層構成素材中には、更に他の成分として本発明の特徴を阻害しない範囲で、帶電防止剤、無機滑剤、有機滑剤などの添加剤を含有させることができ、これらは塗布剤中に配合して基材フィルム表面に付与される。

【0068】該接着性改善層を形成するため、前記グラフト共重合体含有塗布液を前記基層フィルムに塗布する方法としては、グラビア方式、リバース方式、ダイ方式、バー方式、ディップ方式など公知の塗布方式を採用すればよい。このときの好ましい塗布量は、固体分換算で0.01~1g/m<sup>2</sup>、好ましくは0.02~0.5g/m<sup>2</sup>の範囲であり、塗布量が不足する場合は接着性改善層として期待される効果が十分に発揮されず、また塗布量が多くなり過ぎるとブロッキング等の障害が発生し易くなる。

【0069】接着性改善層は、予め二軸延伸された基層フィルムに塗布・形成するか、未延伸あるいは一軸延伸後の基層フィルムに塗布・乾燥し、必要により更に一軸延伸あるいは二軸延伸した後に熱固定を行って形成することも有効である。二軸延伸された基層フィルム表面に塗膜形成する場合、塗布液塗布後の好ましい乾燥乃至熱固定温度は150℃以上、好ましくは200℃以上であり、この様な温度条件で強固な塗膜が形成され、該塗膜は、接着性改善層として基材フィルムと強固に接合一体化し、優れた性能のポリアミド系樹脂フィルムとなる。

【0070】塗布後に延伸を行う場合、塗布後の乾燥は、塗膜の延伸性を損なわないため塗膜中の水分率を0.1~2%の範囲に制御するのがよく、延伸した後200℃以上で乾燥および熱固定すれば、接着性改善層としての塗膜は一層強固になると共に基層フィルムとも強固に接合し、ポリアミド系樹脂フィルムとしての性能は

一段と優れたものとなる。

【0071】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。尚実施例中、単に「部」とあるのは「重量部」を表わし、

「%」とあるのは「重量%」を示す。また、剥離強度および熱水中剥離強度の測定は、下記の方法に従った。

【0072】〔剥離強度〕ポリアミド系樹脂フィルム積層体の常態保存（乾燥時および湿潤時）における剥離強度を、引張試験機により測定（引張速度100mm/分で90度剥離）。

〔熱水中剥離強度〕ポリアミド系樹脂フィルム積層体の90℃熱水中における剥離強度を、引張試験機により測定（引張速度100mm/分で90度剥離）。

【0073】実施例1

（ポリエステルポリオールの調製）攪拌機、温度計および部分還流式冷却器を具備したステンレススチール製オートクレーブにジメチルテレフタレート：543部、ネオペンチルグリコール：458部、エチレングリコール：410部およびテトラ-*n*-ブチルチタネット：0.52部を仕込み、160～220℃で4時間かけてエステル交換反応を行なった。次いでフマール酸：23部およびセバシン酸：51部を加え、200℃から220℃まで1時間かけて昇温し、エステル化反応を行なった。次いで255℃まで昇温し、反応系を徐々に減圧した後0.5mmHgの減圧下で30分反応させ、ポリエステルポリオール（A-1）を得た。得られたポリエステルポリオール（A-1）は淡黄色透明で還元粘度は0.3であった。NMR等により測定した該ポリエステルポリオールの組成は次の通りであった。

ジカルボン酸成分

テレフタル酸：56モル%、

セバシン酸：40モル%、

フマール酸：4モル%

ジオール成分

ネオペンチルグリコール：50モル%、

エチレングリコール：50モル%

【0074】（ポリウレタンの調製）上記方法で得たポリエステルポリオール（A-1）：100部を、温度計、攪拌機および還流式冷却機を備えた反応器中にメチルエチルケトン：120部と共に仕込んで溶解した後、ネオペンチルグリコール：3部、イソホロンジイソシアネート：15部、ジブチル錫ラウレート：0.02部を仕込み、60～70℃で6時間反応させた。次いで、反応系を70℃まで冷却し、反応を停止した。得られたポリウレタン（B-1）の還元粘度は0.56であった。

【0075】（グラフト共重合体の調製）攪拌器、温度

計、還流装置および定量滴下装置を備えた反応器に、上記で得たポリウレタン（B-1）のメチルエチルケトン溶液（固形分濃度：50%）：150部、イソプロピルアルコール：15部を入れ、65℃に昇温した後、メタクリル酸：17.5部とアクリル酸エチル：7.5部の混合物と、アゾビスジメチルバレロニトリル：1.2部を25部のメチルエチルケトンと5部のイソプロピルアルコールの混合溶液に溶解した溶液とを、0.2ml/分の速度で上記ポリウレタン溶液中に滴下し、同温度で更に2時間攪拌を続けた。反応溶液から分析用のサンプリング（5g）を行なった後、水：300部とトリエチルアミン：25部を反応溶液に加え、1時間攪拌した。その後、分散体の温度を100℃に上げ、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコールおよび過剰量のトリエチルアミンを蒸留により除去した。生成した水分散体（C-1）は白色でB型粘度は50cps（25℃）であり、平均粒子径300nmの微粒子が均一に分散した分散液であった。

【0076】（ポリアミド系樹脂フィルムの調製）上記の分散液を、固形分濃度が10%になる様に水で希釈して塗布液を調製した。一方、ポリカプロアミドをスクリュー式押出し機で260℃に加熱溶融し、Tダイよりシート状に押出し、次いで、この未延伸シートを冷却ドラムで50℃で3.2倍に継延伸した。得られた一軸延伸フィルムの片面に、上記塗布液を塗布量が4g/m<sup>2</sup>となる様にグラビア方式で塗布してから、塗布フィルムの水分率が1%になるまで乾燥した後、120℃で4倍の横延伸して220℃で熱固定を行ない、厚み15μmのポリアミド系樹脂フィルムを得た。グラフト共重合体からなる接着性改善層としての塗膜付着量は0.2g/m<sup>2</sup>であった。

【0077】（フィルム積層体の調製）表面に接着性改善層の形成された上記ポリアミド系樹脂フィルムの塗膜形成面側に、グラビアインキ（「ラミエース61白」二液タイプ、東洋インキ社製）をグラビア印刷して印刷インキ層を形成し、次いでその上に一液湿気硬化型アンダーコート剤（「T-104」、日本ソーダ社製）を塗布してアンダーコート層を形成した。次いで、該アンダーコート層上に、常法に従って低密度ポリエチレンの押出ラミネートを行なってシーラント層を設け、ポリアミド系樹脂フィルム積層体を得た。この積層体の常態保存（乾燥時および湿潤時）と90℃熱水中における剥離強度を測定し、表1に示す結果を得た。

【0078】実施例2

実施例1と同様にして調製した分散液を固形分濃度5%になる様に水で希釈し、これを厚み15μmの二軸延伸ポリアミドフィルムにグラビア方式で塗布した後150℃で乾燥し、片面に接着性改善層の形成されたポリアミド系樹脂フィルムを得た。得られたフィルムにおける接着性改善層（グラフト共重合体）の付着量は、乾燥重量

で0.2g/m<sup>2</sup>であった。次いで、実施例1と同様にしてインキ層およびアンダーコート層を形成した後、低密度ポリエチレンよりなるシーラント層を形成し、ポリアミド系樹脂フィルム積層体を調製した。得られたフィルム積層体の評価結果を表1に示す。

【0079】実施例3

下記組成のポリエステルポリオールを使用し、実施例1と同様の方法でグラフト共重体の分散液を調製し、更にこの分散液を用いて実施例1と同様にして接着性改善層の形成されたポリアミド系樹脂フィルムを得た。次いで、実施例1と同様にしてインキ層およびアンダーコート層の形成と低密度ポリエチレンよりなるシーラント層の押出しラミネートを行ない、ポリアミド系樹脂フィルム積層体を得、同様にして評価試験を行ない、結果を表1に示した。

ジカルボン酸成分

テレフタル酸：48モル%

イソフタル酸：39モル%

セバシン酸：9モル%

フマール酸：4モル%

ジオール成分

ネオペンチルグリコール：50モル%

エチレングリコール：50モル%

【0080】実施例4

下記組成のポリエステルポリオールを使用し、実施例1と同様の方法でグラフト共重体の分散液を調製し、更にこの分散液を用いて実施例1と同様にして接着性改善層の形成されたポリアミド系樹脂フィルムを得た。次いで、実施例1と同様にしてインキ層およびアンダーコート層の形成と低密度ポリエチレンよりなるシーラント層の押出しラミネートを行ない、ポリアミド系樹脂フィルム積層体を得、同様にして評価試験を行ない、結果を表\*

\* 1に示した。

ジカルボン酸成分

テレフタル酸：50モル%

イソフタル酸：48モル%

フマール酸：2モル%

ジオール成分

ネオペンチルグリコール：50モル%

エチレングリコール：50モル%

【0081】比較例1

10 コロナ処理により表面張力を53ダイン/cmとした厚み1.5μmの二軸延伸ポリアミドフィルムのコロナ処理面上に、グラビアインキ（「ラミエース61白」二液タイプ、東洋インキ社製）をグラビア印刷して印刷インキ層を形成し、次いでその上に一液湿気硬化型アンダーコート剤（「T-104」、日本ソーダ社製）を塗布してアンダーコート層を形成した。次いで該アンダーコート層上に、常法に従って低密度ポリエチレンの押出ラミネートを行なってシーラント層を設け、ポリアミド系樹脂フィルム積層体を調製した。このものの評価結果を表1に示す。

【0082】比較例2

実施例1で調製したポリウレタンのメチルエチルケトン溶液（5重量%）を使用し、以下は実施例1と同様にしてポリウレタンを接着性改善層とするポリアミド系樹脂フィルムを得た。このフィルムを使用し、実施例1と同様にしてインキ層およびアンダーコート層の形成と低密度ポリエチレンよりなるシーラント層の押出ラミネートを行なってポリアミド系樹脂フィルム積層体を得、同様にして評価試験を行ない、結果を表1に示した。

【0083】

【表1】

サンプル	剥離強度 (g/15mm)		
	常態		90°C熱水中
	水無し	水有り	
実施例1	800	580	270
実施例2	580	400	150
実施例3	680	540	250
実施例4	600	420	180
比較例1	350	190	75
比較例2	450	250	95

【0084】表1からも明らかである様に、本発明で規定するポリウレタン-アクリル系ポリマーのグラフト共重合体からなる接着性改善層を表面に形成したポリアミド系樹脂

※ド系樹脂フィルムを用いたフィルム積層体は、常態および熱水条件のいずれにおいても比較例に比べて格段に優れた剥離強度を有しております。インキ層、アンダーコー

ト層、シーラント層などとの接着性に非常に優れたものであることが分かる。

## 【0085】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、ポリアミド系樹脂を主成分とする基層フィルムの表面に、ポリウレタンーアクリル系ポリマーからなるグラフト共重合体を主成分とする接着性改善層を形成することによってベースフィルムとしての接着性が著しく高められ、

しかもこの接着性改善層は耐水性および耐熱水性においても優れたものであるから、特にドライラミネートや押出ラミネートなどにより積層されるシーラント材との間で高い接着性と耐熱水接着性を発揮し、得られるフィルム積層体は、レトルト処理や沸水処理によっても積層間で剥離を起こすことのない包装袋を与える。従って、水分含有食品や薬品用の包装袋のベースフィルムとして極めて有効に活用することができる。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/04	C F G	C 0 8 J 7/04	C F G	
C 0 9 D 151/06	P G X	C 0 9 D 151/06	P G X	
// B 2 9 K 77:00				
	86:00			
B 2 9 L 7:00				
	9:00			

## (72)発明者 竹内 俊明

愛知県犬山市大字木津字前畠344番地 東  
洋紡績株式会社犬山工場内

## (72)発明者 井坂 勤

芦屋市打出小槌町12の13 コスモ芦屋105  
号